

Synthese und Komplexierung mehrzähliger Liganden mit Phospholandonoren für die synthetische Stickstofffixierung

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Mareike Pfeil

Kiel, 2020

Erster Gutachter: Prof. Dr. Felix Tuczek
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Christian Näther

Tag der mündlichen Prüfung: 09.12.2020
Zum Druck genehmigt: 09.12.2020

gez. Prof. Dr. Frank Kempken, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung
von Prof. Dr. Felix Tuczek
in der Zeit von
November 2014 bis Oktober 2020
am Institut für Anorganische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
angefertigt.

*Unsere größte Schwäche liegt im Aufgeben. Der sicherste Weg
zum Erfolg ist immer, es doch noch einmal zu versuchen.*

(Thomas Alva Edison)

Kurzdarstellung

Mit der Synthese des ersten Distickstoff-Übergangsmetall-Komplexes in den 1960er Jahren wurde der Grundstein für das Forschungsgebiet der synthetischen Stickstofffixierung gelegt. Diese befasst sich mit der Koordination von Distickstoff an Übergangsmetallkomplexe, der oftmals daraus resultierenden Aktivierung der inerten NN-Dreifachbindung und der Umwandlung des Distickstoffs in Ammoniak. Die erste Umsetzung von Distickstoff zu Ammoniak an einem Übergangsmetallkomplex gelang mit einem Bis(distickstoff)-Komplex (CHATT-System). Während mit dem CHATT-System aufgrund auftretender Nebenreaktionen lediglich substöchiometrische Mengen Ammoniak generiert werden konnten, sind inzwischen eine Reihe katalytischer Systeme bekannt, wobei die vollständige mechanistische Aufklärung der Umwandlung von Distickstoff zu Ammoniak noch Bestandteil aktueller Forschung ist.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Triphosphinliganden mit achiralen Phospholanylgruppen synthetisiert, deren Einsatz in der synthetischen Stickstofffixierung bis dato unbekannt war. Durch den Einsatz dieser Liganden und die Verwendung phosphinbasierter Coliganden sollten Molybdän(0)-Mono(distickstoff)-Komplexe mit einer Pentaphosphinumgebung erhalten werden, um die im CHATT-System auftretenden Nebenreaktionen zu verhindern.

Die Synthese des Lithiumphospholanids, welches sich als geeigneter Phospholanbaustein erwies, ermöglichte die Darstellung mehrerer dreizähliger Liganden mit Phospholandonoren. Damit gelang es zum einen einen linearen tridentaten Phosphinliganden und zum anderen drei neopentylbasierte tripodale Phosphinliganden zu synthetisieren, wobei letztere sich in der Anzahl der Phospholandonoren unterschieden. Nach der Umsetzung der dreizähligen Liganden zu Molybdän(III)-Komplexen erfolgte die Reduktion dieser Komplexe im Beisein phosphinbasierter Coliganden zu den ersten Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexen mit Phospholanliganden. Die Bildung von Mono(distickstoff)-Komplexen mit einer Pentaphosphinumgebung sowie die Aktivierung des N_2 -Liganden war dabei nicht nur vom eingesetzten dreizähligen Phosphinliganden, sondern auch vom Coliganden abhängig. Darüber hinaus wurden einige der synthetisierten Distickstoff-Komplexe mit einer geeigneten Säure erfolgreich zu den entsprechenden NNH_2 -Komplexen umgesetzt. Folglich ist der Einsatz von phospholanbasierten Distickstoff-Komplexen für eine Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak vielversprechend.

Abstract

In the 1960s the first dinitrogen transition metal complex was synthesized, which was the starting point of the research area of synthetic nitrogen fixation. This research deals with the coordination of dinitrogen to transition metal complexes, the usual resulting activation of the inert NN triple bond and the conversion of dinitrogen to ammonia. The first conversion of dinitrogen to ammonia using a transition metal complex was achieved with a bis(dinitrogen) complex (CHAT-System). However, with this system only substoichiometric quantities of ammonia could be generated due to the occurring side reactions. Today, already a number of catalytic systems are known, but not all the mechanistic details of the reduction of dinitrogen to ammonia can be explained yet.

In this thesis, triphosphine ligands with achiral phospholane groups were synthesized. In the area of nitrogen fixation, phosphine ligands with phospholane end groups were not studied previously. To prevent side reactions similar to those occurring within CHAT systems, the synthesis of molybdenum(0) mono(dinitrogen) complexes possessing a pentaphosphine environment was performed using these phosphine ligands and phosphine based coligands.

The preparation of the lithium phospholanide, which turned out to be a suitable phospholane building block, enabled the synthesis of several tridentate ligands with phospholane donors. Thereby, the synthesis of a linear tridentate ligand as well as three neopentyl-based tripodale ligands was achieved, where the latter differed in the number of phospholane groups. The tridentate ligands were converted to molybdenum(III) complexes which were subsequently reduced in the presence of phosphine coligands to the first molybdenum(0) dinitrogen complexes containing phospholane ligands. The formation of mono(dinitrogen) complexes possessing a pentaphosphine environment and the activation of the N₂ ligand was dependent on both the tridentate phosphine ligand and the coligand. In addition, some of the synthesized dinitrogen complexes were successfully converted to NNH₂ complexes using an appropriate acid. Consequently, the application of phospholane-based dinitrogen complexes is promising for the reduction of dinitrogen to ammonia.